

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-235144

(43)Date of publication of application : 19.08.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-429625

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 25.12.2003

(72)Inventor : MATSUSHITA TAKURO
SAKAMOTO TAKAKO
ETO HIROYASU

(30)Priority

Priority number : 2003005009 Priority date : 10.01.2003 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode active substance for a nonaqueous electrolyte secondary battery and a nonaqueous electrolyte secondary battery which have excellent battery characteristics even under more severe service environment.

SOLUTION: The negative electrode active substance for the nonaqueous electrolyte secondary battery comprises a lithium/transition metal complex oxide having a spinel structure containing an alkaline metal and/or an alkaline earth metal. The addition of the alkaline metal and/or the alkaline earth metal enables the diffusion resistance of lithium ions to decrease, and will improve the output characteristics. Further, it enables the crystalline structure of the lithium/transition metal complex oxide having the spinel structure to stabilize, and will improve the charge/discharge cycle characteristics.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-235144

(P2004-235144A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

| | | |
|---------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| HO1M 4/58 | HO1M 4/58 | 5H029 |
| HO1M 4/02 | HO1M 4/02 | 5H050 |
| HO1M 10/40 | HO1M 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-429625 (P2003-429625) | (71) 出願人 | 000226057 |
| (22) 出願日 | 平成15年12月25日 (2003.12.25) | | 日亜化学工業株式会社 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2003-5009 (P2003-5009) | | 徳島県阿南市上中町岡491番地100 |
| (32) 優先日 | 平成15年1月10日 (2003.1.10) | (72) 発明者 | 松下 卓朗 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 徳島県阿南市上中町岡491番地100 |
| | | (72) 発明者 | 坂本 貴子 |
| | | | 徳島県阿南市上中町岡491番地100 |
| | | (72) 発明者 | 江藤 弘康 |
| | | | 徳島県阿南市上中町岡491番地100 |
| | | | 日亜化学工業株式会社内 |
| | | Fターム (参考) | 5H029 AJ02 AJ05 AK02 AL02 AL18 |
| | | | AM02 DJ16 DJ17 HJ02 HJ13 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極活物質および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】

より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用負極活物質および非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】

本発明に記載される非水電解質二次電池用負極活物質は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含むスピネル構造からなるリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用負極活物質である。アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を加えることで、リチウムイオンの拡散抵抗の低減が可能となり、出力特性が向上すると考えられる。また、スピネル構造からなるリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造もさらに安定化するため、サイクル充放電特性もさらに向上すると考えられる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含むスピネル構造からなるリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属は、二種類以上からなる請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 3】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、アルミニウムが含まれる請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池用負極活物質。 10

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ホウ素が含まれる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 5】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が含まれる請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 6】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、硫黄が含まれる請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。 20

【請求項 7】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4 + c$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表される請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 8】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{M}_d\text{O}_4 + c$ (式中、 M はチタン以外の一種類以上の遷移金属、周期表の 2 族、13 族および 14 族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、 $a + d$ は $0.8 \leq a + d \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 d は $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表される請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。 30

【請求項 9】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面に硫酸根を有する請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物は、表面の少なくとも一部に Al_2O_3 及び／又は LiTiO_2 を有する非水電解質二次電池用負極活物質。 40

【請求項 11】

請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質を用いる非水電解質二次電池。

【請求項 12】

正極、負極、セパレータおよび非水電解質を有する非水電解質二次電池であって、下記 I を正極の正極活物質として、下記 II を負極の負極活物質として用いる非水電解質二次電池。

I : 一般式 $\text{Li}_{1+e}\text{Mn}_{2-f}\text{O}_4$ (e は $-0.2 \leq e \leq 0.2$ を満たす数を表し、 f は $-0.5 \leq f \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

Li_gWO_h (WはCo及び/又はMnを表し、gは0.8 ≤ g ≤ 1.2を満たす数を表し、hは1.8 ≤ h ≤ 2.2を満たす数を表す。)、

$Li_iNi_jCo_kX_{(1-j-k)}O_l$ (XはAlまたはMn、iは0.95 ≤ i ≤ 1.10を満たす数を表し、jは0.1 ≤ j ≤ 0.9を満たす数を表し、kは0.1 ≤ k ≤ 0.9を満たす数を表し、lは1.8 ≤ l ≤ 2.2を満たす数を表す。)、

$Li_mMn_nY_{3-m-n}O_{4+o}$ (YはCo、Fe、Cu、CrおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、mは0.8 ≤ m ≤ 1.2を満たす数を表し、nは0.5 ≤ n ≤ 1.5を満たす数を表し、oは-0.5 ≤ o ≤ 0.5を満たす数を表す。)、

および $Li_pZ_qPO_{4+r}$ (ZはCo及び/又はFeを表し、pは0.8 ≤ p ≤ 1.2を満たす数を表し、qは0.9 ≤ q ≤ 1.1を満たす数を表し、rは-0.2 ≤ r ≤ 0.2を満たす数を表す。)

10

からなる群から選ばれる少なくとも1種のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質。

II: 請求項1～10のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、携帯電話、パソコン、電気自動車等に好適に用いられるリチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池および非水電解質二次電池用負極活物質（以下、単に「負極活物質」ともいう。）に関する。

20

【背景技術】

【0002】

非水電解質二次電池は、従来のニッケルカドミウム二次電池などに比べて作動電圧が高く、かつエネルギー密度が高いという特徴を有し、電子機器の電源として広く利用されている。この非水電解質二次電池の負極活物質としては、負極表面のデンドライトの析出が少ない等の理由から炭素材料が主流をなしている。これまでは負極活物質として炭素材料を用いた非水電解質二次電池で十分な電池特性が得られていた。

【0003】

しかしながら、現在では、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等のモバイル機器は、さまざまな機能が付与される等の高機能化や、高温や低温での使用等のため、使用環境がより一層厳しいものとなっている。また、電気自動車用バッテリー等の電源への応用が期待されており、これまでの負極活物質として炭素材料を用いた非水電解質二次電池では、十分な電池特性が得られず、更なる改良が求められている。

30

【0004】

負極活物質として炭素材料を用いた場合、初回放電においてリチウムイオンが炭素材料中にトラップされ、以後の電池反応に寄与しなくなるというリテンション（不可逆容量）の問題が生じ、放電容量の低下を招く一因となっている。また、炭素材料の酸化/還元電位が Li/Li^+ の電位に対して0.1Vと低いため負極活物質表面において非水電解質が分解し、リチウムと反応して負極活物質表面にリチウム化合物が生成される等の理由から充放電を繰り返すにつれて充放電に寄与するリチウムが失活し、サイクル充放電特性が劣悪となる。さらに負極表面に析出したデンドライトにより内部短絡を引き起こす可能性があり、十分な信頼性、安全性を有しているとはいえない。

40

【0005】

特許文献1には、一般式 $Li_{4/3}Ti_{5/3-x}Fe_xO_4$ (0 < x ≤ 0.2) で表されるチタン酸リチウムを負極活物質として使用することが記載されている。そして、チタン元素の一部を鉄元素で置換することにより、結晶中のTi元素の価数が増加して活物質の導電性が改善されるものと推定され、高エネルギー密度を有し、かつ、リチウムの析出反応が起こらず、安全性および信頼性が向上することが記載されている。

また、特許文献2には、一般式 $Li_xTi_{5/3-y}L_yO_4$ (Lは1種以上の遷移金属で、Ti以外の元素、4/3 ≤ x ≤ 7/3, 0 ≤ y ≤ 5/3) で表されるスピネル型構

50

造を有する酸化物焼成体を負極活物質の主成分とすることが記載されている。そして、この負極活物質は、電解質との副反応が起こりにくいため保存特性に優れた非水電解質リチウム二次電池が得られることが記載されている。

【0006】

しかしながら、これらの負極活物質では、サイクル特性を向上させることはできなかった。

【0007】

【特許文献1】特開2001-185141号公報

【特許文献2】特開2000-156229号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、より一層厳しい使用環境下においても優れた電池特性を有する非水電解質二次電池用負極活物質および非水電解質二次電池を提供することにある。すなわち、優れたサイクル特性（サイクル充放電特性）を有する非水電解質二次電池用負極活物質および非水電解質二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に記載される非水電解質二次電池用負極活物質は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含むスピネル構造からなるリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用負極活物質である。

【0010】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属は、二種類以上からなることが好ましい。

【0011】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、アルミニウムが含まれることが好ましい。

【0012】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、ホウ素が含まれることが好ましい。

【0013】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれることが好ましい。

【0014】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、硫黄が含まれることが好ましい。

【0015】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_a Ti_b O_4 + c$ （ a は $0.8 \leq a \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。）で表されることが好ましい。

【0016】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_a Ti_b M_d O_4 + c$ （式中、 M はチタン以外の一種類以上の遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $a + d$ は $0.8 \leq a + d \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 d は $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。）で表されることが好ましい。

【0017】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面に硫酸根を有することが好ましい。

【0018】

本発明のいずれかに記載される非水電解質二次電池用負極活物質に用いられる前記リチウム遷移金属複合酸化物は、表面の少なくとも一部に Al_2O_3 及び／又は $LiTiO_2$ を有することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0019】

本発明に記載される非水電解質二次電池は、本発明のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質を用いる。

【0020】

本発明に記載される非水電解質二次電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解質を有する非水電解質二次電池であって、本発明のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質を負極の負極活物質として用いる。

【0021】

本発明に記載される非水電解質二次電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解質を有する非水電解質二次電池であって、下記Iを正極の正極活物質として、下記IIを負極の負極活物質として用いる。 10

I：一般式 $Li_{1+e}Mn_{2-f}O_{4+f}$ (eは $-0.2 \leq e \leq 0.2$ を満たす数を表し、fは $-0.5 \leq f \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、

Li_gWO_h (WはCo及び/又はMnを表し、gは $0.8 \leq g \leq 1.2$ を満たす数を表し、hは $1.8 \leq h \leq 2.2$ を満たす数を表す。)、

$Li_iNi_jCo_kX_{(1-j-k)}O_l$ (XはAlまたはMn、iは $0.95 \leq i \leq 1.10$ を満たす数を表し、jは $0.1 \leq j \leq 0.9$ を満たす数を表し、kは $0.1 \leq k \leq 0.9$ を満たす数を表し、lは $1.8 \leq l \leq 2.2$ を満たす数を表す。)、

$Li_mMn_nY_{3-m-n}O_{4+o}$ (YはCo、Fe、Cu、CrおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、mは $0.8 \leq m \leq 1.2$ を満たす数を表し、nは $0.5 \leq n \leq 1.5$ を満たす数を表し、oは $-0.5 \leq o \leq 0.5$ を満たす数を表す。)、 20

および $Li_pZ_qPO_{4+r}$ (ZはCo及び/又はFeを表し、pは $0.8 \leq p \leq 1.2$ を満たす数を表し、qは $0.9 \leq q \leq 1.1$ を満たす数を表し、rは $-0.2 \leq r \leq 0.2$ を満たす数を表す。)

からなる群から選ばれる少なくとも1種のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質。

II：本発明のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【発明の効果】

【0022】

アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含むことで、スピネル構造からなるリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造が安定化するため、サイクル特性が向上すると考えられる。 30

【0023】

二種類以上の遷移金属が含まれることでリチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部が必ず他の遷移金属で置換され、より結晶構造が安定化しサイクル特性が改善されることが考えられる。

【0024】

アルミニウムが含まれることでリチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部がアルミニウムに置換され、より結晶構造が安定化しサイクル特性が改善されることが考えられる。

また、アルミニウムを含む化合物がリチウム遷移金属の粒子表面を被覆し、電解液との反応を抑制すると考えられる。よって熱安定性が向上する。 40

【0025】

ホウ素が含まれることで電解質との反応が抑制され、さらにサイクル特性が向上すると考えられる。

また、ホウ素を含む化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面を被覆し分極作用が低減されることが考えられる。よって、粒子へのリチウムの挿入脱離反応が円滑に行われ、負荷特性が向上する。

【0026】

フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン元素が含まれることで電解質との反応が抑制され、さらにサイクル特性が向上すると考えら 50

れる。

また、ハロゲン元素を含む化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面を被覆し分極作用が低減され则认为られる。よって、粒子へのリチウムの挿入脱離反応が円滑に行われ、負荷特性が向上する。

【0027】

硫黄が含まれることにより電解質との反応が抑制され、さらにサイクル特性が改善され则认为られる。

また、硫黄を含む化合物がリチウム遷移金属の粒子表面を被覆し、電解液との反応を抑制する则认为られる。よって熱安定性が向上する。

さらに、硫黄を含む化合物がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面を被覆し分極作用が低減され则认为られる。よって、粒子へのリチウムの挿入脱離反応が円滑に行われ、負荷特性が向上する。 10

【0028】

一般式 $Li_a Ti_b O_{4+c}$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるチタン酸リチウムであることでサイクル特性、安全性および信頼性が向上する。

【0029】

一般式 $Li_a Ti_b M_d O_{4+c}$ (式中、 M はチタン以外の一種類以上の遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素、ハロゲン元素ならびに硫黄からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、 $a + d$ は $0.8 \leq a + d \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 d は $0 \leq d \leq 0.1$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるチタン酸リチウムであることでサイクル特性、安全性および信頼性が向上する。 20

【0030】

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在することにより、粒子の周りの電子を通しやすくし、さらにサイクル特性が向上する则认为られる。

【0031】

Al_2O_3 を被覆層とすることにより、リチウムイオンの易動度が上昇し、負荷特性、出力特性が改善され则认为られる。 $LiTiO_2$ を被覆層とすることにより、リチウムイオンの易動度が上昇し、負荷特性、出力特性が改善され则认为られる。 30

【0032】

本発明のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極活物質を負極の負極活物質として用いることで、サイクル特性、安全性および信頼性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0033】

正極活物質が $Li_{1+e} Mn_{2-f} O_{4+f}$ の場合、本発明に係る非水電解質二次電池用負極活物質を用いることでサイクル特性、安全性および信頼性に非常に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

正極活物質が $Li_g Co O_h$ と $Li_{1+e} Mn_{2-f} O_{4+f}$ の混合物である場合、本発明に係る非水電解質二次電池用負極活物質を用いることでサイクル特性、安全性および信頼性だけでなく、負荷特性、出力特性にも優れた非水電解質二次電池を得ることができる。 40

正極活物質が $Li_i Ni_j Co_k X_{(1-j-k)} O_l$ の場合、本発明に係る非水電解質二次電池用負極活物質を用いることでサイクル特性、安全性および信頼性だけでなく、放電容量、負荷特性、出力特性にも優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

正極活物質が $Li_m Mn_n Y_{3-m-n} O_{4+}$ の場合、本発明に係る非水電解質二次電池用負極活物質を用いることでサイクル特性、安全性および信頼性だけでなく、高電位の非水電解質二次電池を得ることができる。

正極活物質が $Li_p Z_q PO_{4+r}$ の場合、本発明に係る非水電解質二次電池用負極活物質を用いることでサイクル特性、安全性および信頼性だけでなく、高電位の非水電解質 50

二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

以下、本発明に係る非水電解質二次電池用負極活物質および非水電解質二次電池を、実施の形態、実施例及び図1～図5を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態、実施例及び図1～図5に限定されない。

【0035】

本発明の負極活物質は、スピネル構造からなるリチウム遷移金属複合酸化物を有する。

「スピネル構造」とは、複酸化物で AB_2O_4 型の化合物（AとBは金属元素）にみられる代表的結晶構造型の一つである。

図1は、スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造を示す模式図である。図1において、リチウム原子1は8aサイトの四面体サイトを占有し、酸素原子2は32eサイトを占有し、遷移金属原子3（および、場合により過剰のリチウム原子）は16dサイト3の八面体サイトを占有している。

【0036】

スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物としては、チタン酸リチウム、マンガン酸リチウム等が挙げられる。好ましくはチタン酸リチウムである。

【0037】

アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。16dサイトにこれらの元素が入ることにより結晶構造の安定化が図られサイクル充放電特性が向上すると考えられる。より好ましくはマグネシウムおよび／またはカルシウムである。

【0038】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属は、二種類以上からなることが好ましい。二種類以上の遷移金属としては、チタン、鉄、コバルト、ジルコニウム、マンガンおよびニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。より好ましくはチタン、鉄、ジルコニウムおよびニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0039】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物を構成するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と二種類以上の遷移金属の組み合わせとしては、マグネシウムと鉄とチタン、マグネシウムとコバルトとチタン、マグネシウムとジルコニウムとチタン、マグネシウムとマンガンとチタン、マグネシウムとニッケルとチタン、カルシウムと鉄とチタン、カルシウムとコバルトとチタン、カルシウムとジルコニウムとチタン、カルシウムとマンガンとチタン、カルシウムとニッケルとチタンなどが好適に挙げられる。

【0040】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物を構成するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、二種類以上の遷移金属およびアルミニウムの組み合わせとしては、マグネシウムと鉄とチタンとアルミニウム、マグネシウムとコバルトとチタンとアルミニウム、マグネシウムとジルコニウムとチタンとアルミニウム、マグネシウムとマンガンとチタンとアルミニウム、マグネシウムとニッケルとチタンとアルミニウム、カルシウムと鉄とチタンとアルミニウム、カルシウムとコバルトとチタンとアルミニウム、カルシウムとジルコニウムとチタンとアルミニウム、カルシウムとマンガンとチタンとアルミニウム、カルシウムとニッケルとチタンとアルミニウムなどが好適に挙げられる。

【0041】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物を構成するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、二種類以上の遷移金属およびホウ素の組み合わせとしては、マグネシウムと鉄とチタンとホウ素、マグネシウムとコバルトとチタンとホウ素、マグネシウムとジルコニウムとチタンとホウ素、マグネシウムとマンガンとチタンとホウ素、マグネシウムと

10

20

30

40

50

ニッケルとチタンとホウ素、カルシウムと鉄とチタンとホウ素、カルシウムとコバルトとチタンとホウ素、カルシウムとジルコニウムとチタンとホウ素、カルシウムとマンガンとチタンとホウ素、カルシウムとニッケルとチタンとホウ素などが好適に挙げられる。

【0042】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその粒子の表面にホウ素を有することが好ましい。粒子の表面にホウ素を有することにより、さらに電解質との反応を抑制することができサイクル特性が向上する。本発明において、ホウ素はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。

例えば、ホウ素がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の全体に被膜されている場合であっても、ホウ素がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の一部に被覆されている場合であっても、サイクル特性および負荷特性が向上する。また、ホウ素は、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、ホウ素の一部が粒子の内部に存在していてもよい。

【0043】

ホウ素がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析できる。例えば、オージェ電子分光法 (AES: Auger Electron Spectroscopy)、X線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) で解析することができる。

【0044】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物は、さらにフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれることが好ましい。フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選ばれる少なくとも1種としては、フッ素、塩素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。より好ましくはフッ素である。

【0045】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物を構成するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、二種類以上の遷移金属ならびにフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の組み合わせとしては、マグネシウムと鉄とチタンとフッ素、マグネシウムとコバルトとチタンとフッ素、マグネシウムとジルコニウムとチタンとフッ素、マグネシウムとマンガンとチタンとフッ素、マグネシウムとニッケルとチタンとフッ素、カルシウムと鉄とチタンとフッ素、カルシウムとコバルトとチタンとフッ素、カルシウムとジルコニウムとチタンとフッ素、カルシウムとマンガンとチタンとフッ素、カルシウムとニッケルとチタンとフッ素などが好適に挙げられる。

【0046】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその粒子の表面にフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を有することが好ましい。粒子の表面にフッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種を有することにより、さらに電解質との反応を抑制することができサイクル特性が向上する。本発明において、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の全体に被膜されている場合であっても、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の一部に被覆されている場合であっても、サイクル特性および負荷特性が向上する。また、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種は、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種の一部が粒子の内部に存在していてもよい。

【0047】

フッ素、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選ばれる少なくとも1種がリチウム遷

移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析できる。例えば、オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (XPS) で解析することができる。

【0048】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物を構成するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属、二種類以上の遷移金属および硫黄の組み合わせとしては、マグネシウムと鉄とチタンと硫黄、マグネシウムとコバルトとチタンと硫黄、マグネシウムとジルコニウムとチタンと硫黄、マグネシウムとマンガンとチタンと硫黄、マグネシウムとニッケルとチタンと硫黄、カルシウムと鉄とチタンと硫黄、カルシウムとコバルトとチタンと硫黄、カルシウムとジルコニウムとチタンと硫黄、カルシウムとマンガンとチタンと硫黄、カルシウムとニッケルとチタンと硫黄などが好適に挙げられる。

10

【0049】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物を構成する元素の組み合わせとしては、マグネシウムと鉄とチタンと硫黄とアルミニウム、マグネシウムと鉄とチタンと硫黄とホウ素、マグネシウムと鉄とチタンと硫黄とフッ素、マグネシウムとコバルトとチタンと硫黄とアルミニウム、マグネシウムとコバルトとチタンと硫黄とホウ素、マグネシウムとコバルトとチタンと硫黄とフッ素、マグネシウムとジルコニウムとチタンと硫黄とアルミニウム、マグネシウムとジルコニウムとチタンと硫黄とホウ素、マグネシウムとジルコニウムとチタンと硫黄とフッ素、マグネシウムとマンガンとチタンと硫黄とアルミニウム、マグネシウムとマンガンとチタンと硫黄とホウ素、マグネシウムとマンガンとチタンと硫黄とフッ素、マグネシウムとニッケルとチタンと硫黄とアルミニウム、マグネシウムとニッケルとチタンと硫黄とホウ素、マグネシウムとニッケルとチタンと硫黄とフッ素、カルシウムと鉄とチタンと硫黄とアルミニウム、カルシウムと鉄とチタンと硫黄とホウ素、カルシウムと鉄とチタンと硫黄と硫黄、カルシウムとコバルトとチタンと硫黄とアルミニウム、カルシウムとコバルトとチタンと硫黄とホウ素、カルシウムとコバルトとチタンと硫黄とフッ素、カルシウムとジルコニウムとチタンと硫黄とアルミニウム、カルシウムとジルコニウムとチタンと硫黄とホウ素、カルシウムとジルコニウムとチタンと硫黄とフッ素、カルシウムとマンガンとチタンと硫黄とアルミニウム、カルシウムとマンガンとチタンと硫黄とホウ素、カルシウムとマンガンとチタンと硫黄とフッ素、カルシウムとニッケルとチタンと硫黄とアルミニウム、カルシウムとニッケルとチタンと硫黄とホウ素、カルシウムとニッケルとチタンと硫黄とフッ素などが好適に挙げられる。

20

30

【0050】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_a Ti_b O_{4+c}$ (a は $0.8 \leq a \leq 1.5$ を満たす数を表し、 b は $1.5 \leq b \leq 2.2$ を満たす数を表し、 c は $-0.5 \leq c \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるのが好ましい。

a は、 1.0 以上であるのが好ましく、また、 1.4 以下であるのが好ましい。 b は、 1.6 以上であるのが好ましく、また、 2.0 以下であるのが好ましい。

【0051】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_x Ti_y M_z O_{4+w}$ (式中、 M はチタン以外の一種類以上の遷移金属、周期表の2族、13族および14族の元素ならびにハロゲン元素からなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、 $x+z$ は $0.8 \leq x+z \leq 1.5$ を満たす数を表し、 y は $1.5 \leq y \leq 2.2$ を満たす数を表し、 z は $0 < z \leq 0.1$ を満たす数を表し、 w は $-0.5 \leq w \leq 0.5$ を満たす数を表す。) で表されるのが好ましい。

40

$x+z$ は、 1.0 以上であるのが好ましく、また、 1.4 以下であるのが好ましい。 y は、 1.6 以上であるのが好ましく、また、 2.0 以下であるのが好ましい。

【0052】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子の形態で存在する。具体的には、上記リチウム遷移金属複合酸化物が、一次粒子およびその凝集体である二次粒子の一方または両方からなる粒子の形態で存在する。即ち、リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子

50

の形態で存在し、その粒子は、一次粒子のみからなっているとしてもよく、一次粒子の凝集体である二次粒子のみからなっているとしてもよく、一次粒子と二次粒子の両者からなっているとしてもよい。

【0053】

本発明において、リチウム遷移金属複合酸化物は、少なくともその粒子の表面に硫酸根を有することが好ましい。本発明において、硫酸根はリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の全体に被膜されている場合であっても、硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の一部に被覆されている場合であっても、さらにサイクル特性が向上する。また、硫酸根は、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、硫酸根の一部が粒子の内部に存在していてもよい。

10

【0054】

硫酸根がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析できる。例えば、オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (XPS) で解析することができる。

【0055】

本発明に用いられる硫酸根は、アルカリ金属の硫酸塩、アルカリ土類金属の硫酸塩、遷移金属の硫酸塩および有機化合物の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましい。

中でもアルカリ金属の硫酸塩およびアルカリ土類金属の硫酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種に基づくのが好ましく、アルカリ金属の硫酸塩に基づくのがより好ましい。これらは、強酸強塩基の結合からなるため、化学的に安定だからである。

20

具体的には、無機塩として、例えば、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸銅、硫酸リチウム、および、硫酸カリウムが挙げられる。中でも、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、および、硫酸カルシウムが好ましく、硫酸リチウム、および、硫酸ナトリウムがより好ましい。

また、有機塩として、例えば、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸、1-ナフチルアミン-2-スルホン酸、6-ジスルホン酸が挙げられる。

これらの硫酸塩は、無水物であってもよく、水和物であってもよい。

30

【0056】

本発明において、非水電解質二次電池用負極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物は、表面の少なくとも一部に Al_2O_3 及び/又は $LiTiO_2$ を有することが好ましい。 Al_2O_3 及び/又は $LiTiO_2$ は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、 Al_2O_3 及び/又は $LiTiO_2$ がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面の全体に被膜されている場合であっても、 Al_2O_3 及び/又は $LiTiO_2$ がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の一部に被覆されている場合であっても、サイクル充放電特性、保存特性、安全性が向上する。また、 Al_2O_3 及び/又は $LiTiO_2$ は、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、 Al_2O_3 及び/又は $LiTiO_2$ の一部が粉末本体の内部に存在していてもよい。

40

【0057】

Al_2O_3 及び/又は $LiTiO_2$ がリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析できる。例えば、オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (XPS) で解析することができる。

【0058】

Al_2O_3 としては、特に限定されず、酸化アルミニウム、低温アルミナ、高温アルミナ等が挙げられる。

$LiTiO_2$ としては、特に限定されず、空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する $LiTiO_2$ 、層状の $LiTiO_2$ 等が挙げられる。中でも、空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する $LiTiO_2$ であるのが好ましい。種々のチタン酸リチウムの中でも、空間群 $Fm\bar{3}m$ に属する $LiTiO_2$ を

50

用いると、負荷特性を向上させる効果が発現される。

【0059】

Al_2O_3 の大きさは、特に限定されないが、中心粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。大きすぎると被覆部分が不均一になり効果を発現できないからである。

LiTiO_2 の大きさは、特に限定されないが、中心粒子径が $3\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。この範囲であればリチウム遷移金属複合酸化物を容易に被覆することができ、また大きすぎると放電容量が低下するからである。 Al_2O_3 及び／又は LiTiO_2 の形状は、粉末の球状に限定されない。

【0060】

Al_2O_3 の製造方法は、特に限定されないが、例えば、バイヤー法を用いることができる。原料としてボーキサイトをを用い、これを粉砕し、水酸化ナトリウムの熱溶液で処理して、アルミン酸ナトリウムを溶出させる。アルミン酸ナトリウム液を適当にうすめ、適当な温度でギブス石の種子を加えてかき混ぜるとギブス石が析出する。ろ過、水洗、乾燥後、ギブス石をロータリーキルンで焼成すると Al_2O_3 を得ることができる。

【0061】

LiTiO_2 の製造方法は、特に限定されないが、例えば、原料として Li_2CO_3 と TiO_2 とを用い、これらを混合して若干の還元雰囲気中で焼成を行うと、Ti を 3 価で存在させることができ、 LiTiO_2 を得ることができる。

【0062】

上記粉末本体に、 Al_2O_3 及び／又は LiTiO_2 を被覆させる方法は特に限定されず、一般に用いられている混合機を用いることができる。中でも、微量添加を行うため、高速でせん断性の高い高速流動式混合機が好ましい。

【0063】

本発明の負極活物質は、製造方法を特に限定されないが、例えば、以下の (1) および (2) のようにして製造することができる。

【0064】

(1) 原料混合物の作製

後述する化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合して、原料混合物を得る。原料混合物に用いられる化合物は、目的とする組成を構成する元素に応じて選択される。

混合の方法は、特に限定されず、例えば、粉末状の化合物をそのまま混合して原料混合物とする方法；水および／または有機溶媒を用いてスラリー状として混合した後、乾燥させて原料混合物とする方法；上述した化合物の水溶液を混合して沈殿させ、得られた沈殿物を乾燥させて原料混合物とする方法；これらを併用する方法が挙げられる。

【0065】

以下に、原料混合物に用いられる化合物を例示する。

リチウム化合物は、特に限定されないが、例えば、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウムが挙げられる。中でも、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiNO_3 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ が好ましい。

【0066】

チタン化合物は、特に限定されないが、例えば、 TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiCl_2 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、フッ化チタン、塩化チタン、臭化チタン、ヨウ化チタン、酸化チタン、硫化チタン、硫酸チタンが挙げられる。中でも TiO 、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 TiCl_2 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ が好ましい。

【0067】

マグネシウム化合物は特に限定されないが、例えば、 MgO 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、フッ化マ

10

20

30

40

50

グネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウムが挙げられる。中でも MgO 、 MgCO_3 、 Mg(OH)_2 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 $\text{Mg(NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg(CH}_3\text{COO)}_2$ が好ましい。

【0068】

ジルコニウム化合物としては、特に限定されないが、例えば、 ZrF_2 、 ZrCl 、 ZrCl_2 、 ZrBr_2 、 ZrI_2 、 ZrO 、 ZrO_2 、 ZrS_2 、 Zr(OH)_3 、フッ化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ヨウ化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、硫化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムが挙げられる。中でも ZrF_2 、 ZrCl 、 ZrCl_2 、 ZrBr_2 、 ZrI_2 、 ZrO 、 ZrO_2 、 ZrS_2 、 Zr(OH)_3 が好ましい。

【0069】

アルミニウム化合物としては、特に限定されないが、例えば、 Al_2O_3 、 $\text{Al(NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Al(CH}_3\text{COO)}_3$ 、フッ化アルミニウム、塩化アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミン酸塩、炭酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムが挙げられる。中でも Al_2O_3 、 $\text{Al(NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Al(CH}_3\text{COO)}_3$ が好ましい。

【0070】

ホウ素化合物としては、特に限定されないが、例えば、 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 LiBO_2 、 O_2 、ホウ化物、酸化ホウ素、リン酸ホウ素、ホウ酸リチウムが挙げられる。中でも B_2O_3 、 H_3BO_3 、 LiBO_2 が好ましい。

【0071】

ハロゲン元素を含む化合物は特に限定されないが、例えば、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 、フッ化水素、フッ化酸素、フッ化水素酸、塩化水素、塩酸、酸化塩素、フッ化酸化塩素、酸化臭素、フルオロ硫酸臭素、ヨウ化水素、酸化ヨウ素、過ヨウ素酸が挙げられる。中でも NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 が好ましい。

【0072】

硫黄含有化合物は特に限定されないが、例えば、 Li_2SO_4 、 MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 、硫化物、ヨウ化硫黄、硫化水素、硫酸とその塩、硫化窒素等が挙げられる。中でも Li_2SO_4 、 MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 が好ましい。

また、上述した各元素の2種以上を含有する化合物を用いてもよい。

【0073】

(2) 原料混合物の焼成および粉碎

ついで、原料混合物を焼成する。焼成の温度、時間、雰囲気等は、特に限定されず、目的に応じて適宜決定することができる。

焼成温度は、 650°C 以上であるのが好ましく、 750°C 以上であるのがより好ましい。焼成温度が低すぎると、未反応の原料が負極活物質中に残留し、負極活物質の本来の特徴を生かせない場合がある。また、焼成温度は、 960°C 以下であるのが好ましく、 940°C 以下であるのがより好ましい。焼成温度が高すぎると、相転移を起こしラムステライド型の $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等が生成されるため好ましくない。単位重量当たりの放電容量の低下、サイクル特性の低下、作動電圧の低下を招く。

焼成時間は、一般に1～24時間であるのが好ましく、6～12時間であるのがより好ましい。焼成時間が短すぎると、原料粒子間の拡散反応が進行しない。焼成時間が長すぎると、焼結により粗大粒子が形成され、好ましくない。

【0074】

焼成の雰囲気は、例えば、大気、酸素ガス、これらと窒素ガス、アルゴンガス等の不活

性ガスとの混合ガス、酸素濃度（酸素分圧）を制御した雰囲気、弱酸化雰囲気が挙げられる。

【0075】

焼成後、所望により、らいかい乳鉢、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル等を用いて粉碎し、目的とする粒度の粉体とすることもできる。

【0076】

以下に、負極活物質を得る好適な方法を、具体的に説明する。

【0077】

リチウム化合物、チタン化合物およびマグネシウム化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合する。

次に、原料混合物を空气中または弱酸化雰囲気にて、810℃の温度で12時間焼成を行い、本発明に係るリチウム遷移金属複合酸化物を合成する。

得られた焼成物に、所定量の硫酸塩を添加する。この方法によれば、簡単に粒子の表面に硫酸根を存在させることができる。硫酸塩の添加は、市販の混合機を使用できる。

また、原料混合時に所定量の硫酸塩を添加し、その後、硫酸塩を含有する原料混合物を焼成することもできる。

以上の製造方法を使用することにより、 $\text{Li}_{1.28}\text{Ti}_{1.7}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_4$ の粒子表面にリチウム遷移金属複合酸化物に対して0.03mol%の硫酸根を有する非水電解質二次電池用負極活物質を得ることができる。

【0078】

上述した製造方法により、本発明の負極活物質を得ることができる。

【0079】

本発明の負極活物質は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池等の非水電解質二次電池に好適に用いられる。

即ち、本発明の非水電解質二次電池は、本発明の負極活物質を用いた非水電解質二次電池である。本発明の非水電解質二次電池は、その負極活物質の少なくとも一部として本発明の負極活物質を用いていけばよい。

【0080】

本発明の非水電解質二次電池に用いられる負極の好ましい製造方法を以下に説明する。

本発明の非水電解質二次電池に用いられる負極は、本発明の負極活物質の粉末と、導電剤、結着剤および分散剤とを混合させ、スラリーを形成させ、このスラリーを銅箔等の集電体に塗布し、または担持させ、プレス圧延して負極活物質層を集電体に形成させることにより得られる。

図2は、負極の模式的な断面図である。図2に示されているように、負極13は、負極活物質5を結着剤4により集電体12上に保持させてなる。

【0081】

負極板に用いられる導電剤としては、例えば、天然黒鉛、鱗片状黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等のグラファイト類；アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック類；炭素繊維等の導電性繊維類等を単独でまたはこれらの混合物として用いることができる。

【0082】

結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアミド、アクリル樹脂等が挙げられる。

中でも、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。本発明の負極活物質は、ポリフッ化ビニリデンとなじみやすく、スラリー性状に優れるため、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いると、サイクル特性が更に優れたものとなる。

なお、結着剤および分散剤の代わりに、溶媒中の結着剤を用いてもよい。

【0083】

本発明の負極活物質は導電剤との混合性がよいため、本発明の非水電解質二次電池は、電池の内部抵抗が小さいと考えられる。これにより、サイクル特性および負荷特性、特に

10

20

30

40

50

負荷特性が向上すると考えられる。

また、本発明の負極活物質は結着剤と混合する際にもスラリー性状に優れる。更に、本発明の負極活物質が粗大粒子を含まない場合には、得られる負極の塗膜面の表面が平滑性に優れたものとなる。このため、充放電に伴う塗膜面の表面におけるリチウムイオンの出入りが均一に行われるようになるため、サイクル特性が極めて優れたものとなる。

【0084】

本発明の非水電解質二次電池は、従来公知の非水電解質二次電池において、負極活物質として、本発明の負極活物質を用いればよく、他の構成は特に限定されない。

【0085】

正極活物質にはコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトマンガン酸リチウム、ニッケルマンガン酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムなどを使用できる。一般式は上記Iのように表される。コバルト酸リチウムは LiCoO_2 が、マンガン酸リチウムは LiMn_2O_4 が、ニッケル酸リチウムは LiNiO_2 が、コバルトマンガン酸リチウムは LiCoMnO_4 が、ニッケルマンガン酸リチウムは $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ が、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムは $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ が、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムは $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ が挙げられる。

【0086】

正極活物質は、少なくともリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解質二次電池用正極活物質（以下、単に「正極活物質」ともいう。）であることが好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の好適な態様として、以下の（i）～（v）が挙げられる。

【0087】

（i）リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_v\text{Co}_{1-x}\text{M}^1_w\text{M}^2_x\text{O}_y\text{S}_z$ （ M^1 はAlまたはTiを表し、 M^2 はMgおよび/またはBaを表し、 v は $0.95 \leq v \leq 1.05$ を満たす数を表し、 w は0または M^1 がAlであるとき $0 < w \leq 0.10$ を満たし、 M^1 がTiであるとき $0 < w \leq 0.05$ を満たす数を表し、 x は $0 < x \leq 0.10$ を満たす数を表し、 y は $1 \leq y \leq 2.5$ を満たす数を表し、 z は $0 < z \leq 0.015$ を満たす数を表す。）で表される態様。

【0088】

このリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質と本発明の負極活物質を組み合わせることにより、サイクル特性が更に向上し、電池のガス発生を低減させることもできる。

【0089】

（ii）リチウム遷移金属複合酸化物が、一般式 $\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c\text{X}_d\text{S}_e$ （MはTi、Al、V、Zr、Mg、CaおよびSrからなる群から選ばれる少なくとも1種を表し、Xはハロゲン元素から選ばれる少なくとも1種を表し、 a は $0.95 \leq a \leq 1.05$ を満たす数を表し、 b は $0 < b \leq 0.10$ を満たす数を表し、 c は $1 \leq c \leq 2.5$ を満たす数を表し、 d は $0 < d \leq 0.1$ を満たす数を表し、 e は $0 < e \leq 0.015$ を満たす数を表す。）で表される態様。

【0090】

このリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質と本発明の負極活物質を組み合わせることにより、サイクル特性が更に向上し、電池のガス発生を低減させることもできる。

【0091】

（iii）リチウム遷移金属複合酸化物が、コバルト酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミン酸リチウムおよびニッケルコバルトマンガン酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、粒子であるとともに、前記粒子の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上である態様。

【0092】

このリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質と本発明の負極活物質を組み合わせ

10

20

30

40

50

せることにより、サイクル特性が更に向上し、負荷特性、低温特性を向上させることもできる。

【0093】

この正極活物質においては、上記粒子の表面におけるジルコニウムの存在割合が20%以上である。以下、詳細に説明する。

本発明において、「リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるジルコニウムの存在割合」は、以下のようにして求められる。

まず、波長分散型X線分光装置(WDX)を装備した電子線マイクロアナライザ(EPMA)によって、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群について、粒子の表面のジルコニウムの存在状態を観察する。ついで、観察視野中、単位面積あたりのジルコニウム量が最も多い部分(ジルコニウムのピークが大きい部分)を選択し、この部分を通過する線分(例えば、長さ300 μ mの線分)に沿ってライン分析を行う。ライン分析において、上記単位面積あたりのジルコニウム量が最も多い部分におけるピークの値を100%としたときのピークが4%以上の部分の長さの合計を、上記線分の長さで除した商を、「リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるジルコニウムの存在割合」とする。なお、ライン分析を複数回(例えば、10回)行うことによって、「リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるジルコニウムの存在割合」の平均値を用いるのが好ましい。

上記方法においては、ジルコニウムのピークが4%未満の部分は、ジルコニウム量が最も多い部分との差が大きいため、ジルコニウムが存在しない部分とみなす。

【0094】

上述した「リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるジルコニウムの存在割合」により、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面において、ジルコニウムが均一に存在しているか、偏って存在しているかを表すことができる。

【0095】

(iv) リチウム遷移金属複合酸化物が、スピネル構造のマンガン酸リチウムであり、アルミニウムおよび/またはマグネシウムと、チタンおよび/またはジルコニウムと、含む態様。

【0096】

このリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質と本発明の負極活物質を組み合わせることにより、サイクル特性が更に向上し、電池のガス発生を低減させることもできる。

【0097】

(v) リチウム遷移金属複合酸化物が、スピネル構造のマンガン酸リチウムであり、粒子であるとともに、前記粒子の表面におけるマグネシウムの存在割合が20%以上である態様。

【0098】

このリチウム遷移金属複合酸化物を有する正極活物質と本発明の負極活物質を組み合わせることにより、サイクル特性が更に向上し、保存特性を向上させることもできる。

【0099】

この正極活物質においては、上記粒子の表面におけるマグネシウムの存在割合が20%以上である。以下、詳細に説明する。

本発明において、「リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるマグネシウムの存在割合」は、以下のようにして求められる。

まず、波長分散型X線分光装置(WDX)を装備した電子線マイクロアナライザ(EPMA)によって、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子群について、粒子の表面のマグネシウムの存在状態を観察する。ついで、観察視野中、単位面積あたりのマグネシウム量が最も多い部分(マグネシウムのピークが大きい部分)を選択し、この部分を通過する線分(例えば、長さ300 μ mの線分)に沿ってライン分析を行う。ライン分析において、上記単位面積あたりのマグネシウム量が最も多い部分におけるピークの値を100%としたときのピークが4%以上の部分の長さの合計を、上記線分の長さで除した商を、「リチウム

遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるマグネシウムの存在割合」とする。なお、ライン分析を複数回（例えば、10回）行うことによって、「リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるマグネシウムの存在割合」の平均値を用いるのが好ましい。

上記方法においては、マグネシウムのピークが4%未満の部分は、マグネシウム量が最も多い部分との差が大きいため、マグネシウムが存在しない部分とみなす。

【0100】

上述した「リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面におけるマグネシウムの存在割合」により、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面において、マグネシウムが均一に存在しているか、偏って存在しているかを表すことができる。

10

【0101】

上記Iのリチウム遷移金属複合酸化物を主成分とする正極活物質を使用する正極は、好ましくは次のように製造される。

上記Iのリチウム遷移金属複合酸化物の粉末と、導電剤、結着剤および分散剤とを混合させ、スラリーを形成させ、このスラリーをアルミニウム箔等の集電体に塗布し、または担持させ、プレス圧延して正極活物質層を集電体に形成させることにより得られる。

【0102】

電解質としては、作動電圧で変質したり、分解したりしない化合物であれば特に限定されない。

溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

20

中でも、高沸点溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましく、低沸点溶媒としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。特に、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせが好ましい。この場合、重量比で、（エチレンカーボネート）／（ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種）＝20／80～40／60であるのが好ましい。

30

【0103】

電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

中でも、六フッ化リン酸リチウムが好ましい。

【0104】

本発明の負極活物質は、電解質の分解が抑制され、その結果、サイクル特性が優れたものとなる。

本発明の非水電解質二次電池が、溶媒としてエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合物、電解質として六フッ化リン酸リチウムと用いた電解質を用いている場合、負荷特性および保存特性が優れたものとなる。

40

【0105】

上述した溶媒と電解質とを混合して電解質とする。ここで、ゲル化剤等を添加し、ゲル状として使用してもよい。また、吸湿性ポリマーに吸収させて使用してもよい。更に、無機系または有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用してもよい。

【0106】

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が挙げられる。中でも、ポリエチレン製の多孔性膜が好ましい。

【0107】

更に要すれば、端子、絶縁板等の部品を用いて非水電解質二次電池が構成される。

本発明の負極活物質と、上述した負極活物質、電解質、セパレータおよび結着剤を用い

50

て、定法に従い、本発明の非水電解質二次電池を得ることができる。これにより、従来達成することができなかった優れた電池特性が実現される。

【0108】

本発明の非水電解質二次電池の好適な態様として、本発明の負極活物質を負極活物質として用いた負極活物質層を帯状負極集電体の両面にそれぞれ形成させることにより構成した帯状負極と、上記Iの正極活物質を正極活物質として用いた正極活物質層を帯状正極集電体の両面にそれぞれ形成させることにより構成した帯状正極と、帯状セパレータとを具備し、前記帯状負極と前記帯状正極とを前記帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状負極と前記帯状正極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を構成してなる非水電解質二次電池が挙げられる。

10

このような非水電解質二次電池は、製造工程が簡単であるとともに、負極活物質層および正極活物質層の割れや、これらの帯状セパレータからの剥離が生じにくい。また、電池容量が大きく、エネルギー密度が高い。

【0109】

非水電解質二次電池の形状としては、円筒型でも、コイン型でも、角型等でもよい。

図3は、円筒型電池の模式的な断面図である。図3に示されるように、円筒型電池20においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とがセパレーター14を介して、繰り返し積層されている。

図4は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。図4に示されるように、コイン型電池30においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、負極11とが、セパレーター14を介して、積層されている。

20

図5は、角型電池の模式的な斜視図である。図5に示されるように、角型電池40においては、集電体12上に正極活物質層を形成させた正極13と、集電体12上に負極活物質層を形成させた負極11とが、セパレーター14を介して、繰り返し積層されている。

【0110】

本発明の負極活物質を用いた非水電解質二次電池の用途は特に限定されない。例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルコンパクトディスク(CD)プレーヤ、ビデオムービ、ナビゲーションシステム等の機器の電源として用いることができる。

30

また、照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オーブン電子レンジ、食器洗浄器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源として用いることができる。

さらに、用途は、民生用に限定されず、軍需用または宇宙用とすることもできる。

本発明の非水電解質二次電池は、特に電気自動車、ハイブリッドカーの電源として優れており、このとき優れたサイクル特性、安全性を発揮する。

40

電気自動車、ハイブリッドカーにおいては、エンジンあるいはモーターが熱をもち電池が発火する危険性があるだけでなく、外気によって高温になった場合に電池が発火する危険性もある。本発明の非水電解質二次電池を使用することによりこのような危険性を回避することができる。

【実施例】

【0111】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0112】

50

1. 負極活物質の作製

〔実施例 1〕

リチウム化合物、チタン化合物およびマグネシウム化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合した。得られた混合物を大気中にて 810℃ で 12 時間焼成した。こうして負極活物質を得た。

得られた負極活物質の ICP 分光分析法による組成は $\text{Li}_{1.26} \text{Ti}_{1.72} \text{Mg}_{0.02} \text{O}_4$ であった。

【0113】

〔実施例 2〕

リチウム化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物およびアルミニウム化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合した。得られた混合物を大気中にて 810℃ で 12 時間焼成した。こうして負極活物質を得た。

得られた負極活物質の ICP 分光分析法による組成は $\text{Li}_{1.26} \text{Ti}_{1.73} \text{Mg}_{0.02} \text{Al}_{0.011} \text{O}_4$ であった。

【0114】

〔実施例 3〕

リチウム化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物およびホウ素化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合した。得られた混合物を大気中にて 810℃ で 12 時間焼成した。こうして負極活物質を得た。

得られた負極活物質の ICP 分光分析法による組成は $\text{Li}_{1.20} \text{Ti}_{1.58} \text{Mg}_{0.02} \text{B}_{0.004} \text{O}_4$ であった。

【0115】

〔実施例 4〕

リチウム化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物およびフッ素化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合した。得られた混合物を大気中にて 810℃ で 12 時間焼成した。こうして負極活物質を得た。

得られた負極活物質の ICP 分光分析法による組成は $\text{Li}_{1.29} \text{Ti}_{1.80} \text{Mg}_{0.02} \text{F}_{0.006} \text{O}_4$ であった。

【0116】

〔実施例 5〕

リチウム化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物および硫黄化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合した。得られた混合物を大気中にて 810℃ で 12 時間焼成した。こうして負極活物質を得た。

得られた負極活物質の ICP 分光分析法による組成は $\text{Li}_{1.27} \text{Ti}_{1.81} \text{Mg}_{0.02} \text{S}_{0.014} \text{O}_4$ であった。

【0117】

〔実施例 6〕

リチウム化合物、チタン化合物、マグネシウム化合物およびジルコニウム化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合した。得られた混合物を大気中にて 810℃ で 12 時間焼成した。こうして負極活物質を得た。

得られた負極活物質の組成は $\text{Li}_{1.17} \text{Ti}_{1.66} \text{Mg}_{0.02} \text{Zr}_{0.008} \text{O}_4$ であった。

【0118】

〔比較例 1〕

リチウム化合物およびチタン化合物を各構成元素が所定の組成比となるように混合した。得られた混合物を大気中にて 810℃ で 12 時間焼成した。こうして負極活物質を得た。

得られた負極活物質の組成は $\text{Li}_{1.27} \text{Ti}_{1.58} \text{O}_4$ であった。

【0119】

2. 負極活物質の評価

上記で得られた各負極活物質を用いて、試験用二次電池を作製して、以下のようにして評価した。

試験用二次電池は以下のように作製した。

負極活物質の粉末90重量部と、導電剤となる炭素粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデンのノルマルメチルピロリドン溶液（ポリフッ化ビニリデン量として5重量部）とを混練してペーストを調製し、これを集電体に塗布し乾燥させて極板とした。得られた極板を用い、対極がリチウムである試験用二次電池を作製した。

なお、本発明の評価は、負極活物質へのリチウムの挿入反応を充電、リチウムの脱離反応を放電と定義して行った。

【0120】

10

（1）負荷放電容量

充電電位1.0V、放電電位3.0V、放電負荷2.0Cの条件で、負極がリチウム金属である試験用二次電池を放電させた。このときの放電容量を負荷放電容量とした。この値が高いほど負荷特性が良い。

【0121】

（2）発熱開始温度

定電流による充放電を行いなじませた。その後、試験用二次電池を一定電流の下で電池電圧が1.0Vになるまで充電を行った。充電が完了した後、試験用二次電池から正極を取り出し、洗浄して乾燥し、負極から負極活物質を削り取った。電解質に使用するエチレンカーボネートをA1セルに約2mgと、正極から削り取った正極活物質約5mgを秤量し、示差走査熱量を測定した。

20

示差走査熱量分析は、物質及び基準物質の温度をプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質に対するエネルギー入力の変化を温度の関数として測定する方法で、低温部では温度が上昇しても示差走査熱量は変化しないが、ある温度以上では示差走査熱量が大きく増大する。この時の温度を発熱開始温度とし、この温度が高いほど熱安定性が高い。

【0122】

結果を第1表に示す。なお、表中、「—」は、該当する項目を測定していないことを示す。

第1表から明らかなように、実施例3、実施例4、実施例5および実施例6で得られた負極活物質は、負荷特性に優れていた。また、実施例1および実施例5で得られた負極活物質は、熱安定性に優れていた。

30

また、本発明の負極活物質は、サイクル特性に優れている。

【0123】

【表1】

第1表

| | 負荷放電容量 (mAh/g) | 発熱開始温度 (℃) |
|------|-------------------|---------------|
| 実施例1 | — | — |
| 実施例2 | — | 191 |
| 実施例3 | 150.1 | — |
| 実施例4 | 153.1 | — |
| 実施例5 | 152.8 | 206 |
| 実施例6 | 151.3 | — |
| 比較例1 | 148.6 | 189 |

40

【産業上の利用可能性】

【0124】

本発明の非水電解質二次電池用負極活物質は、非水電解質二次電池に利用することができる。

50

本発明の非水電解質二次電池は、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等のモバイル機器および電気自動車用バッテリー等の電源等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0125】

【図1】図1は、スピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造を示す模式図である。

【図2】図2は、負極の模式的な断面図である。

【図3】図3は、円筒型電池の模式的な断面図である。

【図4】図4は、コイン型電池の模式的な部分断面図である。

【図5】図5は、角型電池の模式的な斜視断面図である。

10

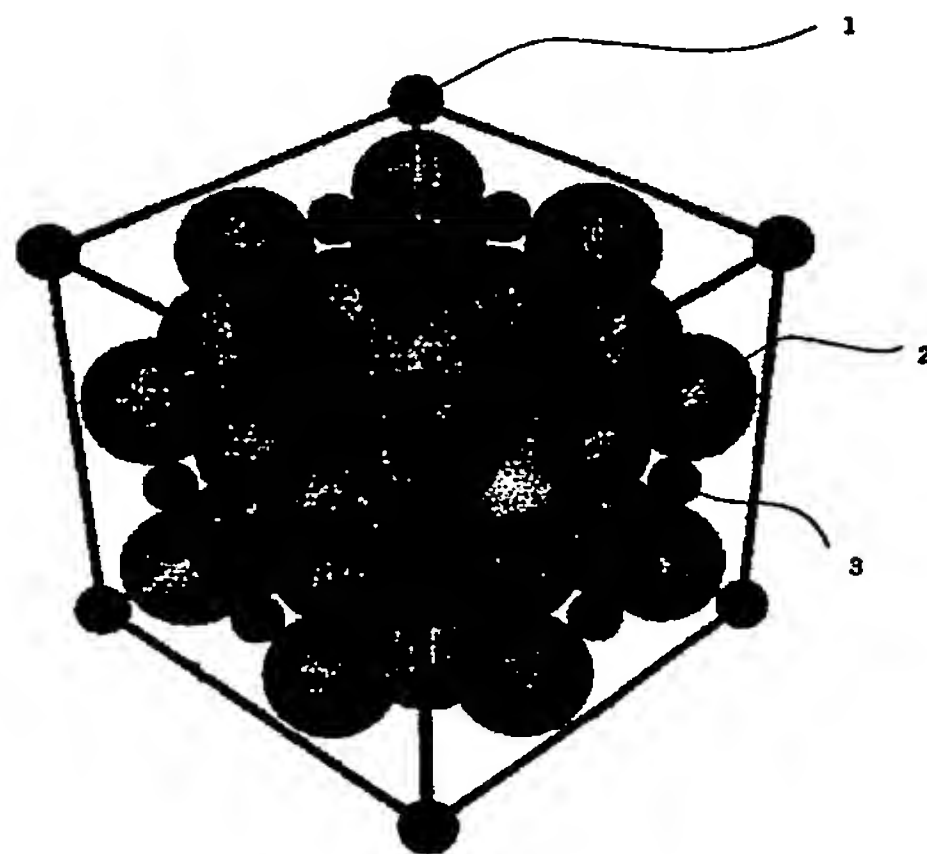
【符号の説明】

【0126】

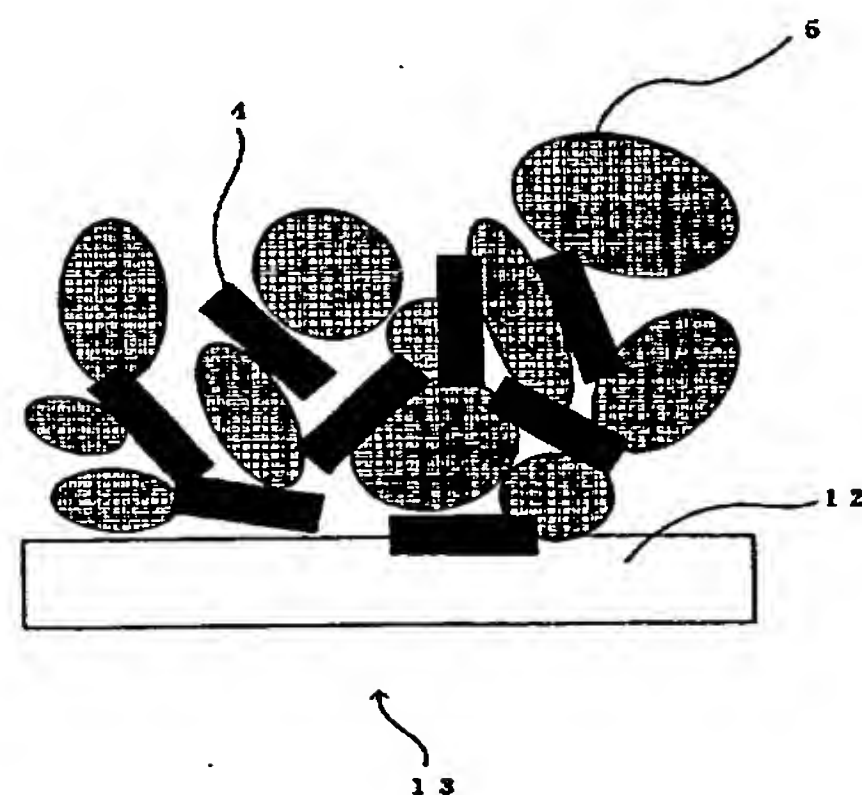
- 1 8a サイト
- 2 32e サイト
- 3 16d サイト
- 4 結着剤
- 5 負極活物質
- 11 負極
- 12 集電体
- 13 正極
- 14 セパレータ
- 20 円筒型電池
- 30 コイン型電池
- 40 角型電池

20

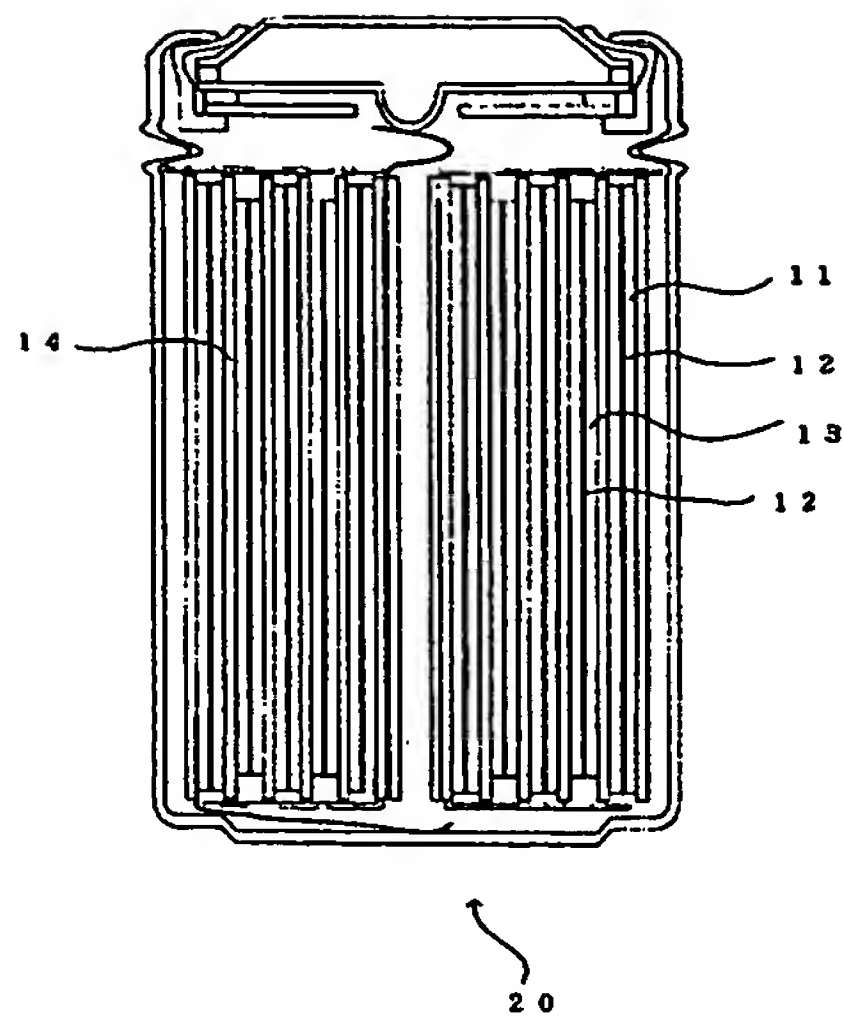
【図1】



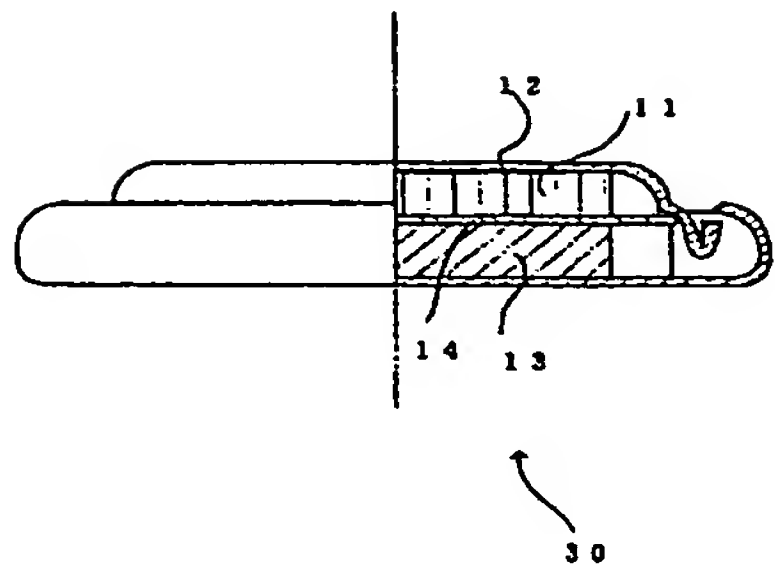
【図2】



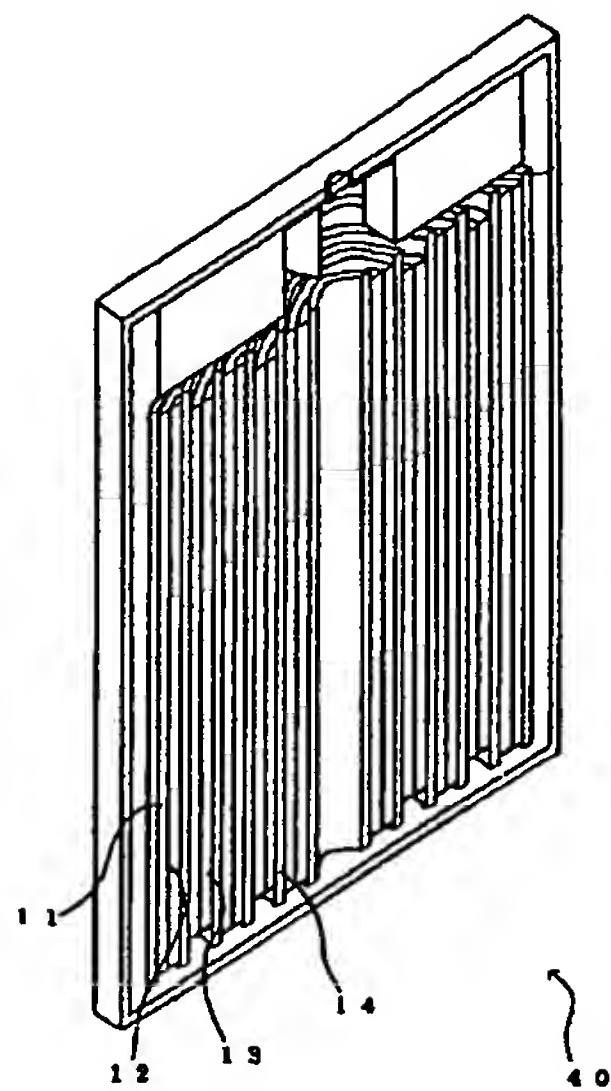
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA17 CA07 CA09 CB03 CB04 CB05 CB29 FA17
FA18 FA19 GA28 HA02 HA13